

(P)  
424,577  
329,273

88-216136/31 E36 J01 UBEI 13.12.86 (11-Q1, 31-N5C) J(1-E3E)  
UBE INDUSTRIES KK \*J6 3151-332-A

13.12.86-JP-297366 (23.06.88) B01d-53/22 C01b-31/20

Sepn. and recovery of carbon di:oxide from 3 component gas mixt. - by contacting mixt. with 1st gas sepn. membrane and then with 2nd membrane having higher carbon di oxide permeability than 1st membrane

C88-096396

Sepn. and recovery of CO<sub>2</sub> comprises (i) contacting a three component gas mixt. consisting of CO<sub>2</sub>, gas (A) having higher permeability than CO<sub>2</sub> and gas (B) having lower permeability than CO<sub>2</sub>, with a first gas sepn. membrane to permeate gas (A) selectively; and (ii) contacting CO<sub>2</sub> and gas enriched with gas (B), produced in (i), with a second gas sepn. membrane, having a higher CO<sub>2</sub>-permeability than the first gas sepn. membrane to produce CO<sub>2</sub>-enriched gas:

Specifically, gas (A) having higher permeability than CO<sub>2</sub> is e.g., vapour or H<sub>2</sub>. Gas (B) having lower permeability than CO<sub>2</sub> is e.g., CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> or hydrocarbon. The polymer membrane is made from e.g., polyamide, polyimide, cellulose, cellulose acetate, esp. aromatic polyimide.

USE/ADVANTAGE - Useful for sepn. of CO<sub>2</sub> gas efficiently and with high condensn. from the gas mixt. (6pp Dwg.No 0/1)

© 1988 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101  
*Unauthorised copying of this abstract not permitted.*

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-151332

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月23日

B 01 D 53/22  
C 01 B 31/20

A-8314-4D  
B-6750-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 二酸化炭素の分離回収方法

⑯ 特 願 昭61-297366

⑰ 出 願 昭61(1986)12月13日

⑱ 発 明 者 木 内 政 行 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

⑲ 発 明 者 中 西 俊 介 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

⑳ 発 明 者 原 田 隆 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

㉒ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

### 二酸化炭素の分離回収方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 気体分離膜に対する透過度が二酸化炭素よりも大きい気体A、二酸化炭素、気体分離膜に対する透過度が二酸化炭素よりも小さい気体Bからなる三成分を含む気体混合物を、

第一の気体分離膜に接触させて、気体Aを選択的に透過させることにより、非透過気体混合物として気体Bと二酸化炭素とが富化された気体混合物を得る工程；及び

第一工程で得られた気体混合物を、第一の気体分離膜よりも二酸化炭素透過性が高い第二の気体分離膜に接触させて、二酸化炭素が富化された気体を透過気体として得る工程、

にて処理することを特徴とする気体混合物からの二酸化炭素の分離回収方法。

2. 第二の気体分離膜における二酸化炭素の透過速度が、第一の気体分離膜における二酸化炭素

の透過速度の二倍以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の二酸化炭素の分離回収方法。

3. 第一の気体分離膜における水蒸気の二酸化炭素に対する気体分離係数及び水素の二酸化炭素に対する気体分離係数が、それぞれ25～200及び6～15であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の二酸化炭素の分離回収方法。

4. 第二の気体分離膜における水蒸気の二酸化炭素に対する気体分離係数及び水素の二酸化炭素に対する気体分離係数が、それぞれ5～50および1～5であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の二酸化炭素の分離回収方法。

5. 気体分離膜に対する透過度が二酸化炭素よりも大きい気体Aが、水蒸気または水素であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の二酸化炭素の分離回収方法。

6. 気体分離膜に対する透過度が二酸化炭素よりも小さい気体Bが、一酸化炭素、酸素、窒素もしくは炭化水素であることを特徴とする特許請求の

範囲第1項記載の二酸化炭素の分離回収方法。

7. 第一の気体分離膜及び第二の気体分離膜の双方が芳香族ポリイミド製気体分離膜であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第6項記載の二酸化炭素の分離回収方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、気体混合物から二酸化炭素を分離回収する方法に関する。

#### 〔発明の背景〕

二酸化炭素は、工業的には尿素、炭酸カリウムなど無機薬品、ドライアイス及び液化炭酸の原料として重要であるほか、各種の用途において利用されている。たとえば、二酸化炭素を、転炉製鋼法の上底吹精錬法において酸素を底吹するための多量管ノズルに冷却用ガスとして流すような用途もある。また、溶融炭酸塩法による燃料電池の循環炭酸ガスとしても使用される。

これらの目的に供される二酸化炭素はできるだけ高純度であることが望ましいことから、高純度

の二酸化炭素を工業的に得る吸収法が既に開発されている。この吸収法は、石灰石を焼成する際に排出される二酸化炭素含有気体あるいは化学物質の分解過程で得られる二酸化炭素含有気体を吸収塔に導びき、アルカノールアミンあるいは炭酸カリウム溶液などに二酸化炭素を吸収させ、次いでこの溶液を加熱して高純度の二酸化炭素を分離回収する方法である。この吸収法は高純度の二酸化炭素を得るためには有用な方法であるが、気相-液相-気相といった相転換を繰返すという複雑な操作と大規模な設備及びエネルギーとを必要とするとの欠点がある。

近年、吸収法に代わる方法として、気体分離膜を使用して二酸化炭素を分離回収する方法が注目され、これについては多数の提案がなされているが、その殆どが二成分の気体混合物から二酸化炭素を分離回収する方法に関する提案である。たとえば、特開昭59-130520号公報には、直列に配した複数の気体分離膜を用いて炭化水素気体と二酸化炭素を分離し、それぞれを回収する方

法が開示されている。一方、二酸化炭素を含む三成分以上からなる気体混合物から気体分離膜を用いて二酸化炭素を分離するものとしては、特開昭59-69415号公報に開示されている例がある。この発明は、ボイラー排ガスから二酸化炭素を分離回収し液化二酸化炭素の原料として再利用するものであるが、この方法は、ボイラー排ガスを気体分離膜に接触させる前に、予め冷却により水蒸気を凝縮させて除去する処理をして、二成分系の気体混合物としたのち、これを気体分離膜に接触させることからなる方法である。この方法では、冷却のために装置が複雑になるばかりでなく、高温の気体混合物を冷却するためエネルギー的に不利であった。

#### 〔発明の目的〕

本発明は、気体分離膜に対する透過度が、二酸化炭素より大きい気体と小さい気体、および二酸化炭素からなる三成分を含む気体混合物から二酸化炭素を効率良く高濃度で分離回収する方法を提供することを目的とする。

#### 〔発明の要旨〕

本発明は、気体分離膜に対する透過度が二酸化炭素よりも大きい気体A、二酸化炭素、気体分離膜に対する透過度が二酸化炭素よりも小さい気体Bからなる三成分を含む気体混合物を、

第一の気体分離膜に接触させて、気体Aを選択的に透過させることにより、非透過気体混合物として気体Bと二酸化炭素とが富化された気体混合物を得る工程；及び

第一工程で得られた気体混合物を、第一の気体分離膜よりも二酸化炭素透過性が高い第二の気体分離膜に接触させて、二酸化炭素が富化された気体を透過気体として得る工程、

にて処理することを中心とする気体混合物からの二酸化炭素の分離回収方法にある。

#### 〔発明の効果〕

本発明の方法により、二酸化炭素を含む三成分以上の系から、複雑な操作によることなく二酸化炭素を効率良く高濃度で分離回収することができる。さらに本発明は所望の温度で操作すること

## ・ 9 明の二酸化炭素の分離回収方法につ

、●、に応じて添付図面を参照しながら詳し

図 1 は、二酸化炭素に対する透過度が、二酸化炭素より大きい気体 A と小さい気体 B、及び二酸化炭素と等しい気体 C なる三成分を含む気体混合物から、二酸化炭素を分離回収するための気体分離性能の異なる二酸化炭素分離膜を直列に配列して、効率よく二酸化炭素を分離回収する方法である。

気体の膜に対する透過度が二酸化炭素より大  
きく、気体 A の例としては、水蒸気及び水素を挙げ  
ることが出来る。

気体分離膜に対する透過度が二酸化炭素より小さい気体 B の例としては、一酸化炭素、酸素、窒素および炭化水素を挙げることができる。

本発明の二酸化炭素の分離回収方法における処理の対象となる気体混合物には特に限定はなく、

ることが望ましい。また、第二の気体分離膜における水蒸気の二酸化炭素に対する気体分離係数及び水素の二酸化炭素に対する気体分離係数は、それぞれ5～50および1～5であることが望ましい。このような関係にて気体分離性能が互いに異なった二種の気体分離膜を用いることにより、本発明の二酸化炭素の分離回収操作を特に効率良く実施することができる。

なお、本発明の二酸化炭素の分離回収方法において、所望により、他の気体分離膜を適宜組合せて用いることもできる。

次に本発明の二酸化炭素の分離回収方法の具体的な操作および条件などについて添付した第1図を参照しながら詳しく説明する。

まず、処理対象の気体混合物（気体 A、二酸化炭素、気体 B を含むもの）を第一の気体分離膜 1 に接触させる。

ここで用いられる気体分離膜としては、ポリアミド、ポリイミド、セルロース及び酢酸セルロースなどの気体分離膜を挙げることができるが、芳

上記のような気体 A、二酸化炭素、気体 B が任意の割合にて混合されている気体混合物であれば、いかなる気体混合物も、その処理対象となる。このような気体混合物の例としては、ボイラー排ガスを挙げることができる。

本発明において、気体分離膜は少なくとも二種類のものを直列に配置して用いる。すなわち、上流側に配置する第一の気体分離膜と下流側に配置する第二の気体分離膜の二種類の気体分離膜が用いられる。

上流側の第一の気体分離膜としては、下流側の第二の気体分離膜よりも、二酸化炭素透過性が低いものを用いる。特に、第二の気体分離膜における二酸化炭素の透過速度が、第一の気体分離膜における二酸化炭素の透過速度の二倍以上であることが望ましい。また、上流の第一の気体分離膜における水蒸気の二酸化炭素に対する気体分離係数 ( $P' [H_2O] / P' [CO_2]$ ) と水素の二酸化炭素に対する気体分離係数 ( $P' [H_2] / P' [CO_2]$ ) とは、それぞれ 25 ~ 200 および 6 ~ 15 であ

香族ポリイミド製気体分離膜が好ましい。

気体分離膜 1 の一次側（非透過側）と二次側（透過側）との間に差圧を設けることにより、該気体混合物から気体 A（水蒸気、水素のような気体分離膜に対する透過度が二酸化炭素よりも大きい気体）を選択的に透過させることができ、一方、気体分離膜 1 の一次側には、気体 B（一酸化炭素、酸素、窒素もしくは炭化水素などのような気体分離膜に対する透過度が二酸化炭素より小さい気体）と二酸化炭素とが富化された気体混合物を得ることができる。

次いで上記の気体混合物を導管 2 により移動させ、下流側の第二の気体分離膜 3 に接触させる。

ここで用いられる気体分離膜としては、ポリアミド、ポリイミド、セルロース及び酢酸セルロースなどの気体分離膜を挙げることができるが、芳香族ポリイミド製気体分離膜が好ましい。

第一の気体分離膜と第二の気体分離膜とは、気体分離性能が規定の相違を示すものである限り、その材料が同一であってもよい。

第一の気体分離膜3についても、第一の気体分離膜1と同様に気体分離膜の一次側と二次側を設けることにより、気体の効率良く分離される。この第二の気体分離膜3に二酸化炭素が選択的に透過し、二次側から高純度の二酸化炭素を回収することとなる。

本発明の装置にて気体分離膜の両側に差圧を設け、原料となる気体混合物を加圧して気体分離膜に接触させる方法、気体分離膜の両側に不活性ガスを流通させる方法などがある。本発明には、原料となる気体混合物を加圧して気体分離膜に接触させる方法を特に有利に用いることができる。特に、この方法を、第一の気体分離膜1における差圧形成に利用することにより、一次側導管2に得られた気体混合物を再昇圧することなしに気体分離膜3に接触させることができるのと利点がある。

本発明の気体分離膜として特に有利に用いることのできる芳香族ポリイミド気体分離膜は、芳香

族テトラカルボン酸骨格と芳香族ジアミン骨格とを含むもので公知の方法により製造することができる。

上述の芳香族ポリイミドの芳香族テトラカルボン酸骨格としては、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸及び2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、そしてこれらの芳香族テトラカルボン酸の酸二無水物、エステル、塩などから誘導されるカルボン酸骨格を挙げることができる。これらのうち3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸の酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸の酸二無水物などにより代表されるビフェニルテトラカルボン酸二無水物から誘導された酸骨格を主酸骨格とする芳香族ポリイミド製気体分離膜を使用した場合に本発明は特に有用である。

芳香族ポリイミドの芳香族ジアミン骨格として

## 1 1

は、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、o-トリジン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、o-トリジンスルホン、ビス(アミノフェノキシフェニル)メタン及びビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンなどを挙げることができる。

例えば、この発明で使用する芳香族ポリイミド製気体分離膜の製造方法としては、前述の芳香族ジアミン(他の芳香族ジアミンを含有していてもよい)からなる芳香族ジアミン成分と前述のビフェニルテトラカルボン酸成分とを略等モル、フェノール系化合物の有機溶媒中約140℃以上の温度で一段階で重合及びイミド化して芳香族ポリイミドを生成し、その芳香族ポリイミド溶液(濃度: 約3~30重量%)をドープ液として使用して約30~150℃の温度の基材上に塗布または流延あるいは中空糸膜状に押出してドープ液の薄膜(平膜または中空糸)を形成し、次いでそ

## 1 2

の薄膜を凝固液に浸漬して凝固膜を形成しその凝固膜から溶媒、凝固液などを洗浄、除去し、最後に熱処理して芳香族ポリイミド製の非対称性気体分離膜を形成する製膜方法を挙げることができる。

このようにして製造された芳香族ポリイミドは耐熱性に優れているので、高温の気体混合物を原料とする場合に特に有利である。

次に本発明の実施例を示す。

## [実施例1]

本実施例は、水蒸気19.0%、酸素5.0%、二酸化炭素60.0%、窒素11.0%、一酸化炭素5.0%からなる気体混合物50Nm<sup>3</sup>/時から二酸化炭素を分離回収する例を示す。

この実施例1及び後述の比較例1、2に使用した気体分離膜モジュールは、いずれも芳香族ポリイミド製中空糸状気体分離膜4000本が充填されているもので、下記の第1表に示した性能を有する。

第1表

	気体分離膜モジュール	
	M 1	M 2
透過速度		
$P^* [H_2O]$	$8.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$
$P^* [H_2]$	$1.5 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$
$P^* [CO]$	$2.2 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-5}$
$P^* [O]$	$8.0 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$
$P^* [N]$	$2.0 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^{-6}$
$P^* [CO_2]$	$3.5 \times 10^{-6}$	$7.5 \times 10^{-6}$
気体分離係数		
$P^* [H_2O] / P^* [CO_2]$	36	13
$P^* [H_2] / P^* [CO_2]$	6.8	3.8

註：透過速度：N c m<sup>3</sup> / c m<sup>2</sup>・秒・cmHg

二酸化炭素の分離回収は、第1図に示すフローシートに従って行なった。本実施例では、第1図

15

体分離膜モジュールM2を用いた外は、実施例1と同様に二酸化炭素の分離回収を行なった。

分離回収された二酸化炭素の濃度及び回収率を第2表に示す。

第2表

	二酸化炭素 回収率	回収した 二酸化炭素濃度
実施例1	63 %	93 %
比較例1	21	88
比較例2	27	83

註：二酸化炭素回収率(%) = (回収した二酸化炭素量) / (供給した二酸化炭素量) × 100

[実施例2]

本実施例は、水蒸気13.0%、二酸化炭素37.0%、酸素4.0%、窒素46.0%からなる気体混合物50 N m<sup>3</sup>/時から二酸化炭素を分離回収する例を示す。

17

の気体分離膜1に気体分離膜モジュールM1を、気体分離膜3に気体分離膜モジュールM2を使用した。

上記の気体混合物を、圧力31 kg / c m<sup>2</sup> Gで気体分離膜1に接触させ、次いで非透過気体混合物を気体分離膜1の一次側導管2より取り出し、次いで気体分離膜3に接触させる。そして、気体分離膜3の二次側導管4より大気圧にて流出した気体混合物を、分離された二酸化炭素として回収した。

分離回収された二酸化炭素の濃度及び回収率を第2表に示す。

[比較例1]

第1図の気体分離膜1および3のいずれにも気体分離膜モジュールM1を用いた外は、実施例1と同様に二酸化炭素の分離回収を行なった。

分離回収された二酸化炭素の濃度及び回収率を第2表に示す。

[比較例2]

第1図の気体分離膜1および3のいずれにも気

16

上記の気体混合物を圧力42 kg / c m<sup>2</sup> Gで気体分離膜1に接触させる外は、実施例1と同様に二酸化炭素の分離回収を行なった。

分離回収された二酸化炭素の濃度及び回収率を第3表に示す。

[比較例3]

第1図の気体分離膜1および3のいずれにも気体分離膜モジュールM1を用いた外は、実施例2と同様に二酸化炭素の分離回収を行なった。

分離回収された二酸化炭素の濃度及び回収率を第3表に示す。

[比較例4]

第1図の気体分離膜1および3のいずれにも気体分離膜モジュールM2を用いた外は、実施例2と同様に二酸化炭素の分離回収を行なった。

分離回収された二酸化炭素の濃度及び回収率を第3表に示す。

18

第3表

	二酸化炭素 回収率	回収した 二酸化炭素濃度
実施例2	48%	85%
比較例3	16	79
比較例4	28	76

本発明によれば、同一の気体分離膜を直列に複数配置した場合に比較して、効率良く高濃度で二酸化炭素を分離回収できることが、第2表及び第3表から認められた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明を実施した概略を示すフローシートである。

1：第一の気体分離膜

2：第一の気体分離膜の一次側導管

3：第二の気体分離膜

4：第二の気体分離膜の二次側導管

5：第一の気体分離膜の二次側導管

6：第二の気体分離膜の一次側導管

特許出願人 宇部興産株式会社

代理人 弁理士 柳川泰男

19

20

第1図

